

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 5[1993]-61220

---

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company,  
Custom Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43328

## JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 5[1993]-61220

## Technical Disclosure Section

Int. Cl. <sup>5</sup> :	G 03 G 5/06
Sequence Nos. for Office Use:	8305-2H
Application No.:	Hei 3[1991]-220052
Application Date:	August 30, 1991
Publication Date:	March 12, 1993
No. of Claims:	2 (Total of 18 pages)
Examination Request:	Not requested

## ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

Inventors:	Masahiro Taniuchi Ricoh K.K. 1-3-6 Nakamagome Otaku, Tokyo
	Masayuki Tokoroshi Ricoh K.K. 1-3-6 Nakamagome Otaku, Tokyo

Ako Kojima  
Ricoh K.K.  
1-3-6 Nakamagome  
Otaku, Tokyo

Yoshio Yoshikawa  
Ricoh K.K.  
1-3-6 Nakamagome  
Otaku, Tokyo

Tetsuo Suzuki  
Ricoh K.K.  
1-3-6 Nakamagome  
Otaku, Tokyo

Masakatsu Shimota  
Ricoh K.K.  
1-3-6 Nakamagome  
Otaku, Tokyo

Applicant:

000006747  
Ricoh K.K.  
1-3-6 Nakamagome  
Otaku, Tokyo

Agent:

Hideoka Komatsu, patent  
attorney, and two others

[There are no amendments to this patent.]

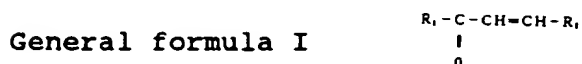
Abstract

Objective

To provide an electrophotographic photoreceptor with high sensitivity and durability.

## Configuration

Electrophotographic photoreceptor containing a charge-generating material and a charge-transporting material on an electrically conductive support, wherein the charge-transporting material is the compound represented by general formula I below:

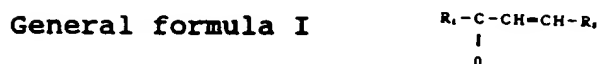


where  $R_1$  and  $R_2$  represent substituted or unsubstituted phenyl groups, substituted or unsubstituted naphthyl groups, or heterocyclic aromatic rings.

## Claims

1. Electrophotographic photoreceptor, characterized by containing a charge-generating material and a charge-transporting material on an electrically conductive support, wherein the charge-transporting material is a chalcone compound.

2. Electrophotographic photoreceptor of Claim 1, characterized by the chalcone compound being represented by the general formula I below:



where  $R_1$  and  $R_2$  represent substituted or unsubstituted phenyl groups, substituted or unsubstituted naphthyl groups, or heterocyclic aromatic rings.

#### Detailed explanation of the invention

[0001]

#### Industrial application field

The present invention concerns electrophotographic photoreceptors, especially electrophotographic photoreceptors containing chalcone compounds as charge-transporting materials.

[0002]

#### Conventional technology

Conventionally, as the photosensitive layers of electrophotographic photoreceptors, inorganic photoconductive materials such as selenium, selenium-tellurium alloys, zinc oxide, etc., have been widely used. Recent progress in [the study of] electrophotographic photoreceptors with organic photoconductive materials [has resulted] in the implementation of this type. All the photoreceptors in practice are laminated electrophotographic photoreceptors with photosensitive layers separated into a charge-generating layer and a charge-transporting layer. Efforts have been made to design

inexpensive electrophotographic photoreceptors utilizing the strengths of organic photoconductive materials such as their safety, diversity, etc., with improved sensitivity and useful lifetimes which have been inferior to [those of] inorganic photoconductive materials.

[0003]

In general, such laminated electrophotographic photoreceptors are obtained by forming, on an electrically conductive support, a charge-generating layer comprising a charge-generating material such as pigment, dye, etc., and a charge-transporting layer from a charge-transporting material such as hydrazone, pyrazoline, etc., in that order. The electron-donating charge-transporting materials display positive hole migration and are sensitive to negatively charged photoreceptor surfaces. However, with negative charging, the corona discharge used for charging is unstable compared with positive charging, produces about 10 times [the amount of] ozone, nitrogen oxides, etc., compared with positive charging, inducing physical deterioration such as adsorption on the photoreceptor surface and chemical deterioration and also causing adverse effects on the environment. There are other problems. Namely, for developing negative charging photoreceptors, positive polar toners are needed, but the positive polar toners are difficult to make, due to triboelectrification arrangement on the paramagnetic carrier particles. In two-component high-resistance magnetic brush development, negative charging toner/developers are stable, with a high degree of freedom in selection and use conditions.

Namely, positive charging photoreceptors have numerous advantages in their application range.

[0004]

Using organic photoconductor-based photoreceptors with positive charging has been proposed. For example, in forming photoreceptors by laminating a charge-transporting layer on a charge-generating layer, [materials] e.g., 2,4,7-trinitro-9-fluorenone, etc., with high electron-transporting capability are used in the charge-transporting layer. However, such materials are carcinogens and present many problems in terms of worker hygiene.

[0005]

U.S. Patent No. 3,615,414 disclosed positive charging photoreceptors containing eutectic complexes from thiapyrylium salts (charge-generating materials) and polycarbonates (binder resins). However, such photoreceptors show severe memory effects, easily forming ghosts.

[0006]

Here, positive charging photoreceptors comprising a charge-generating upper layer (surface layer) containing charge-generating material that generates positive holes and electrons upon light irradiation and a lower charge-transporting layer containing charge-transporting material having positive

hole-transporting capability can be used. However, since such positive charging photoreceptors have charge-generating layers as the surface layer containing charge-generating materials brittle to outside action such as light irradiation, especially shortwave irradiation, corona discharge, humidity, mechanical abrasion, etc., near the surface, the photoreceptor would show deterioration in electrophotographic performances during storage and image-forming processes, leading to poor image qualities.

[0007]

In conventional negative charging photoreceptors having a charge-transporting layer at the surface, such external effects are very small, and actually the charge-transporting layer protects the charge-generating layer below.

[0008]

It may be considered that a thin protective layer may be formed from a dielectric transparent resin to protect the charge-generating layer from external actions. However, in such a case, the charge generated upon light irradiation may be blocked by the protective layer and lose the light irradiation effects, and a thick protective layer may result in reduced sensitivity.



[0009]

Despite various trials of positive charging photoreceptors, there are many problems to be addressed, such as sensitivity, memory, worker hygiene, etc.

[0010]

Problems to be solved by the invention

The present invention provides electrophotographic photoreceptors having high sensitivity and durability, containing charge-generating materials and charge-transporting materials on an electrically conductive support.

[0011]

Means to solve the problems

As a result of various studies for solving such problems, we have discovered a certain group of compounds, and the present invention is completed.

[0012]

Namely, the embodiment of the present invention is an electrophotographic photoreceptor described in the range of claims.

[0013]

Next are explained in detail the compounds of general formula I described in Claim 2 of this specification.

[0014]

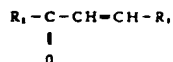
In general formula I of the present invention, the substituents for the phenyl groups and naphthyl groups in  $R_1$  and  $R_2$  are alkyl groups, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, tert-butyl, etc.; alkoxy groups such as methoxy, ethoxy, etc.; halogen atoms such as fluorine, chlorine, bromine, etc.; haloalkyl groups such as trifluoromethyl, etc.; alkoxycarbonyl groups such as methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, etc.; cyano groups, nitro groups, etc. The heterocyclic aromatic ring may be pyridine, quinoline, etc.

[0015]

Specific examples of the chalcone compounds of general formula I of the present invention are shown in Table I in relation to general formula I below. However, the present invention is not limited to these examples.

[0016]






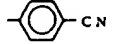

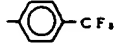

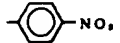



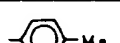

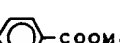
General formula I



[0017]

[Table I]





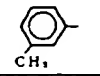
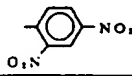
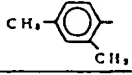
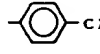
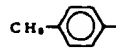
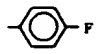
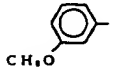
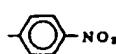
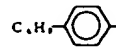
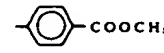
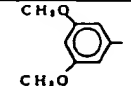
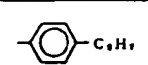
Table I

①	化合物 No.	$R_1$	$R_2$
	1		
	2		
	3		
	4		
	5		
	6		
	7		
	8		

Key: 1      Compound

[0018]

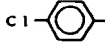





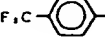



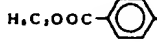

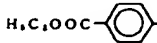
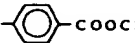
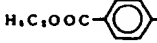

[Table II]  
Continuation of Table I

化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		

Key: 1      Compound

[0019]

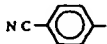
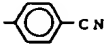
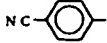
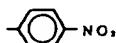
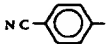

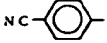
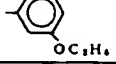



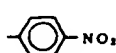

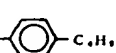
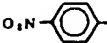
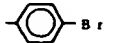
[Table III]  
Continuation of Table I

① 化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		

Key: 1      Compound

[0020]

[Table IV]  
Continuation of Table I

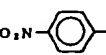

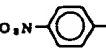

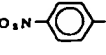
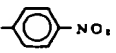
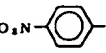

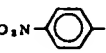
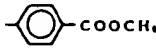
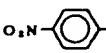
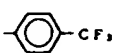




① 化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		

Key: 1      Compound

[0021]

[Table V]  
Continuation of Table I

①


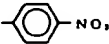



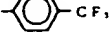



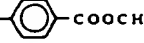

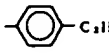


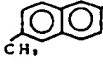

化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
33		
34		
35		
36		
37		
38		
39		
40		

Key: 1      Compound

[0022]

Table VI  
Continuation of Table I

①


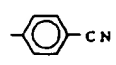

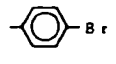

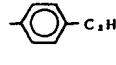

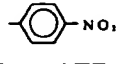

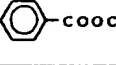

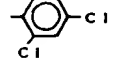



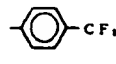
化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
4 1		
4 2		
4 3		
4 4		
4 5		
4 6		
4 7		
4 8		

Key: 1      Compound



[0023]





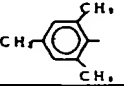
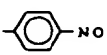
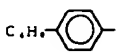
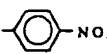
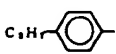
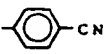
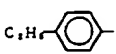
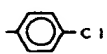
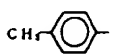
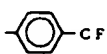
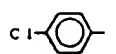
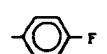
[Table VII]  
Continuation of Table I

化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
49		
50		
51		
52		
53		
54		
55		
56		

Key: 1      Compound

[0024]

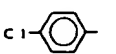
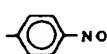
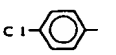
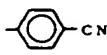
[Table VIII]  
Continuation of Table I

① 化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
57		
58		
59		
60		
61		
62		
63		
64		

Key: 1 Compound

[0025]

[Table IX]  
Continuation of Table I

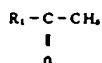
① 化合物 No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
65		
66		

Key: 1      Compound

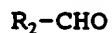
[0026]

Such compounds of general formula I can be obtained by reacting the acetophenone compounds and aldehydes below in the presence of a basic catalyst.

[0027]



(In the formula,  $R_1$  represents a substituted or unsubstituted phenyl group, a substituted or unsubstituted naphthyl group, or a heteroaromatic ring.)



(In the formula,  $R_2$  represents a substituted or unsubstituted phenyl group, a substituted or unsubstituted naphthyl group, or a heteroaromatic ring.)

Acetophenone compounds are, e.g., acetophenone, p-methylacetophenone, p-methoxyacetophenone, p-chloroacetophenone, ethyl acetylbenzoate, p-cyanoacetophenone, p-nitroacetophenone, etc., and aldehydes are benzaldehyde, p-chlorobenzaldehyde, p-trifluoromethylbenzaldehyde, p-naphthaldehyde [sic], p-cyanobenzaldehyde, p-butylbenzaldehyde, etc.

[0028]

The basic catalysts are, e.g., sodium carbonate, potassium carbonate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium acetate, pyridine, piperidine, etc.

[0029]

The reaction solvents may be ethanol, N,N-dimethylformamide, tetrahydrofuran, dioxane, etc. The reaction temperature may be from room temperature to the solvent reflux temperature.

[0030]

#### Synthesis Example 1

In a mixed solvent of 20 g of ethanol and 39.2 g of water was dissolved 4.4 g (110 mmol) of sodium hydroxide, followed by addition of 10.32 g (86 mmol) of acetophenone under ice cooling, then 9.12 g (86 mmol) of benzaldehyde (temperature was maintained at 15-36°C), and the resulting mixture was stirred for reaction and allowed to cool with precipitation of a yellow solid which was filtered out, washed, and recrystallized from n-hexane for purification.

[0031]

The yellow solid yield was 10.8 g (60.4% yield), with melting point 57.5-58°C.

[0032]

The melting points and elemental analyses of compounds obtained similarly are given in Table II.

[0033]

[Table X]

Table II

① 合成例 No.	② 化合物 No.	③ 融点 (℃)	④ 元素分析 (%)		
			⑤ C 測定値 (C 計算値)	⑥ H 測定値 (H 計算値)	⑦ N 測定値 (N 計算値)
1	1	57.5 ~58.0	86.74 (86.54)	5.38 (5.77)	- (-)
2	2	114.0 ~114.5	74.31 (74.24)	4.33 (4.54)	- (-)
3	3	154.0 ~154.5	82.51 (82.40)	4.29 (4.72)	5.96 (6.01)
4	4	126.5 ~127.5	69.46 (69.57)	3.99 (3.99)	- (-)
5	5	162.0 ~162.5	71.42 (71.15)	4.31 (4.35)	5.51 (5.53)
6	6	60.5 ~61.2	81.40 (80.67)	5.51 (5.88)	- (-)
7	9	82.0 ~84.0	88.83 (88.37)	5.31 (5.43)	- (-)
8	35	192.0 ~194.0	61.03 (60.40)	3.52 (3.36)	9.36 (9.40)

Key 1    Synthesis Example  
       2    Compound  
       3    Melting point  
       4    Elemental analysis

5	C found
6	H found
7	N found
8	C calculated
9	H calculated
10	N calculated

[0034]

Next, the embodiment of the present invention is explained with figures. As shown in Figure 1, a photoreceptor comprises a support (1) (an electrically conductive support or a sheet with an electrically conductive layer), a layer (2) containing a charge-generating material and if needed a binder resin (charge-generating layer) as a lower layer on the support, and an upper layer (3) containing charge-transporting material and if needed a binder resin (charge-transporting layer) in the form of a laminate to form a photosensitive layer (4). Or, as shown in Figure 2, a protective layer (5) is formed on the photosensitive layer (4) of Figure 1. In Figure 3 is shown a single photosensitive layer (6) containing both charge-generating material and charge-transporting material and if needed a binder resin on a support. A protective layer may be formed on the top of the single photosensitive layer (6) of Figure 3, or an interlayer may be formed between the support and the photosensitive layer.

[0035]

Any charge-generating material generating free charge upon absorption of visible light, regardless of [whether] organic or inorganic, can be used in the present invention, e.g., inorganic materials such as amorphous selenium, trigonal selenium, selenium-arsenic alloys, selenium-tellurium alloys, cadmium sulfide, selenium sulfide, cadmium sulfoselenide, mercury sulfide, lead oxide, lead sulfide, amorphous silicon, etc.; organic materials such as diazo dyes, polyazo dyes, triarylmethane dyes, thiazine dyes, oxazine dyes, xanthene dyes, cyanine dyes, styryl dyes, pyrilium dyes, quinacridone dyes, indigo dyes, perylene dyes, polycyclic quinone dyes, bisbenzimidazole dyes, indanthrone dyes, squarylium [transliteration] dyes, anthraquinone dyes and phthalocyanine dyes, etc.

[0036]

The binder resins that can be used in the photosensitive layers of the present invention are addition polymerization resins, polycondensation resins, etc., such as polyethylene, polypropylene, acrylic resins, methacrylic resins, vinyl chloride resins, vinyl acetate resins, epoxy resins, polyurethane resins, phenolic resins, polyester resins, alkyd resins, polycarbonate resins, silicone resins, melamine resins, etc., copolymerized resins thereof, such as vinyl chloride-vinyl acetate copolymers, vinyl chloride-vinyl acetate-maleic anhydride copolymer resins,

etc., which are dielectric, as well as semiconductive organic polymers such as poly-N-vinylcarbazole, etc.

[0037]

The electrically conductive supports for supporting the above photosensitive layer are metal plates, drums or foils of aluminum, nickel, etc., plastic films vapor-deposited with aluminum, tin oxide, indium oxide, etc., paper coated with electrically conductive materials, etc.

[0038]

When the photoreceptors of the present invention are formed in a laminate form with a charge-generating layer and charge-transporting layer, as in the above Figures 1 and 2, the charge-transporting materials of the present invention are dissolved or dispersed alone or together with a binder resin in a solvent, coated, and dried. The solvents that can be used for charge-transporting layers are, e.g., N,N-dimethylformamide, toluene, xylene, monochlorobenzene, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, 1,1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethylene, tetrahydrofuran, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, ethyl acetate, butyl acetate, etc. In such charge-transporting layers, the proportion of the charge-transporting material in the binder resin is 20-200 parts by weight of charge-transporting material to 100 parts by weight of binder resin.

[0039]



In this case, the charge-transporting layer should have a thickness of 5-50  $\mu\text{m}$ , preferably 5-30  $\mu\text{m}$ .

[0040]

The charge-generating layer can be formed by vacuum vapor deposition of charge-generating materials on an electrically conductive support, or by dissolving or dispersing charge-generating material alone or together with a binder resin in a solvent, coating and drying as in the charge-transporting layer formation.

[0041]

When the charge-generating layer is formed from a dispersion of the charge-generating materials, the charge-generating material should have a particle diameter of 2  $\mu\text{m}$  or less, preferably 1  $\mu\text{m}$  or less. Namely, with large particle size, dispersion in the layer is poor, with particles sticking out of the surface leading to poor surface smoothness. In some cases, discharge may occur at the protruded parts of the particles or toner particles may stick to the protrusions causing toner filming. On the other hand, if the particle size is too small, agglomeration may occur, with increased layer resistance and increased crystal defects, leading to reduced sensitivity and poor reproducibility, and also there is a limit for fining. Thus, the lower limit of the average particle diameter is set at 0.01  $\mu\text{m}$ .

[0042]

The charge-generating layer may be formed by the method given below. Namely, a charge-generating material is finely pulverized in a dispersion medium using a ball mill, homomixer, etc., mixed with a binder resin, and the resulting dispersion is coated. In this method, ultrasound may help for uniform dispersion. In the charge-generating layer, the proportion of the charge-generating material in the binder resin is 20-200 parts by weight to 100 parts by weight of the binder resin.

[0043]

The charge-generating layer thus formed should have a thickness of 0.1-10  $\mu\text{m}$ , preferably 0.5-5  $\mu\text{m}$ .

[0044]

In the case of single-layer photoreceptors of the present invention, as shown in Figure 3, the proportions of the charge-generating material and charge-transporting material to the binder resin are 20-200 parts by weight of the charge-generating material and 20-200 parts by weight of the charge-transporting material to 100 parts by weight of binder resins. The single-layer photoreceptors should have a thickness of 7-50  $\mu\text{m}$ , preferably 10-30  $\mu\text{m}$ .

[0045]

The interlayer described above may act as an adhesive layer or barrier layer and may be formed from the resins other than the binder resins, such as polyvinyl alcohol, ethyl cellulose, carboxymethyl cellulose, vinyl chloride-vinyl acetate copolymers, vinyl chloride-vinyl acetate-maleic anhydride copolymers, caseins, N-alkoxymethyl nylon, etc., and they may be used alone or after dispersion with tin oxide or indium oxide, or after vapor-deposition with aluminum oxide, zinc oxide, silicon oxide, etc. The interlayer should have a thickness of 1  $\mu\text{m}$  or less.

[0046]

The protective layers described above may be made from the resins described above or after dispersion with low resistance materials such as tin oxide, indium oxide, etc. Organic plasma polymerization membranes may also be used, and such membranes may contain, if needed, oxygen, nitrogen, halogen, and periodic table group III and V atoms.

[0047]

#### Application examples

Next, the present invention is explained in detail with examples. In the examples, parts are by weight, unless stated otherwise.

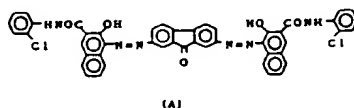
[0048]

Application Example 1

In a ball mill were dispersed 5 parts of disazo dye represented by chemical formula (A) below, 2.5 parts of a butyral resin (Denka Butyral Resin #3000-2, product of Denki Kagaku Kogyo Co.), and 92.5 parts of tetrahydrofuran for 12 h, diluted with tetrahydrofuran to a 2 wt%-solids dispersion, cast-coated using a doctor blade on a 100  $\mu\text{m}$ -thick polyester film vapor-deposited with aluminum to form a charge-generating layer of dry thickness 1.0  $\mu\text{m}$ .

[0049]

[Structure 1]



[0050]

A coating solution from 6 parts of the illustrative compound (compound no. 5), 10 parts of a polycarbonate resin (Panlite K-1300, product of Teijin Chemicals Ltd.), 0.002 part of methyl phenyl silicone (KF50, 100 cP, product of Shin-Etsu Kagaku Co.), and 94 parts of tetrahydrofuran was cast-coated using a doctor blade on the charge-generating layer formed above to form a

charge-transporting layer of dry thickness 20.0  $\mu\text{m}$ , giving a laminated electrophotographic photoreceptor (photoreceptor no. 1) comprising aluminum electrode/charge-generating layer/charge-transporting layer.

[0051]

#### Application Examples 2-5

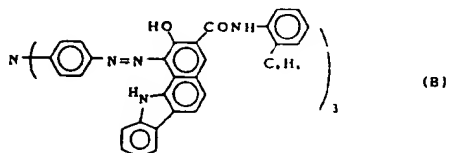
Application Example 1 was repeated using illustrative compound no. 2, no. 3, no. 4, and no. 6 in place of the illustrative compound used in Application Example 1 (compound no. 5) to obtain photoreceptor no. 2, no. 3, no. 4, and no. 5.

#### Application Example 6

Application Example 1 was repeated using 6 parts of the trisazo dye shown by formula (B) below, instead of 5 parts of the disazo dye of above formula (A) to obtain a charge-generating layer.

[0052]

[Structure 2]



[0053]

A coating solution from 6 parts of the illustrative compound (compound no. 5), 10 parts of a polycarbonate resin (Panlite K-1300, product of Teijin Chemicals Ltd.), 0.002 part of methyl phenyl silicone (KF, 100 cP, product of Shin-Etsu Kagaku Co.), and, in the same manner as in Application Example 1, 94 parts of tetrahydrofuran was cast-coated using a doctor blade on the charge-generating layer formed above to form a charge-transporting layer of dry thickness 20.0  $\mu\text{m}$ , giving a laminated electrophotographic photoreceptor (photoreceptor no. 6) comprising aluminum electrode/charge-generating layer/charge-transporting layer.

[0054]

#### Application Examples 7-10

Application Example 6 was repeated using illustrative compound no. 2, no. 3, no. 4, and no. 6 in place of the illustrative compound used in Application Example 6 (compound no. 5) to obtain photoreceptor no. 7, no. 8, no. 9, and no. 10.

[0055]

#### Application Example 11

In a ball mill were dispersed 5 parts of titanyl phthalocyanine (TiPc), 5 parts of polyvinyl butyral resin

(S-Lec [transliteration] BLS, product of Sekisui Chemical Co.), and 90 parts of tetrahydrofuran for 12 h, treated with tetrahydrofuran to 2 wt% solids content, and redispersed to obtain a coating solution. This coating solution was cast-coated using a doctor blade on a 100  $\mu\text{m}$ -thick polyester film vapor-deposited with aluminum to a thickness of about 1000 Å, to form a charge-generating layer of dry thickness 0.5  $\mu\text{m}$ .

[0056]

A coating solution from 6 parts of the illustrative compound (compound no. 5), 10 parts of a polycarbonate resin (Panlite K-1300, product of Teijin Chemicals Ltd.), and 94 parts of tetrahydrofuran was cast-coated using a doctor blade on the charge-generating layer formed above to form a charge-transporting layer of dry thickness 20.0  $\mu\text{m}$ , giving a laminated electrophotographic photoreceptor (photoreceptor no. 11) comprising aluminum electrode/charge-generating layer/charge-transporting layer.

[0057]

#### Application Examples 12-15

Application Example 11 was repeated using illustrative compound no. 2, no. 3, no. 4, and no. 6 in place of the illustrative compound used in Application Example 11 (compound no. 5) to obtain photoreceptor no. 12, no. 13, no. 14, and no. 15.

[0058]

The electrophotographic photoreceptors obtained above were subjected to performance evaluation using an electrostatic photocopier (SP-428, product of Kawaguchi Denki Seisakusho).

[0059]

After positive charging with +6 kV corona discharge, then storing in the dark for 20 sec, the surface potential  $V_0$  was measured, followed by exposure to surface luminosity of 40 lux using a tungsten lamp, with measurement of exposure  $E_{1/2}$  (lux-sec) needed for  $V_0$  to reduce to one half, and surface potential  $V_{30}$  30 sec after exposure. Results are given in Table III.



[0060]

[Table XI]

Table III

①	②	③	④	V. (V)	E. <sub>g</sub> (eV)	V. <sub>oc</sub> (V)
1	1	A	5	1281	34.2	218
2	2	A	2	1273	77.1	290
3	3	A	3	1405	68.5	317
4	4	A	4	1438	80.0	343
5	5	A	6	652	28.5	90
6	6	B	5	524	37.1	93
7	7	B	2	1196	82.8	286
8	8	B	3	1594	60.0	355
9	9	B	4	1476	78.5	348
10	10	B	6	909	34.2	142
11	11	TiPe	5	1125	33.1	203
12	12	TiPe	2	1083	78.3	254
13	13	TiPe	3	1237	59.5	267
14	14	TiPe	4	1315	73.4	277
15	15	TiPe	6	832	35.2	128

Key 1 Application Example  
 2 Photoreceptor  
 3 Charge-generating material  
 4 Illustrative Compound

[0061]

### Effects of the invention

As described above, the chalcone compounds used as the charge-transporting materials in the present invention can be synthesized relatively easily, with good solubility or

dispersibility in binder resins, and have excellent capability of receiving and transporting charges generated by the charge-generating materials.

[0062]

The electrophotographic photoreceptors containing such chalcone compounds have high dark attenuation and sensitivity.

Brief explanation of the figures

Figure 1

Figure 2

Figure 3

Schematic cross section diagrams for illustrating examples of the layer structure of the electrophotographic photoreceptors of the present invention.

Figure 4

IR absorption spectrum of compound no. 5 used in Application Example 1.

Explanation of symbols

- 1 Support
- 2 Charge-generating layer
- 3 Charge-transporting layer
- 4 Photosensitive layer (laminated)
- 5 Protective layer
- 6 Photosensitive layer (single layer)

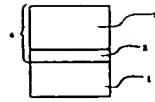


Figure 1

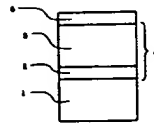


Figure 2

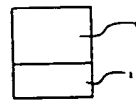


Figure 3

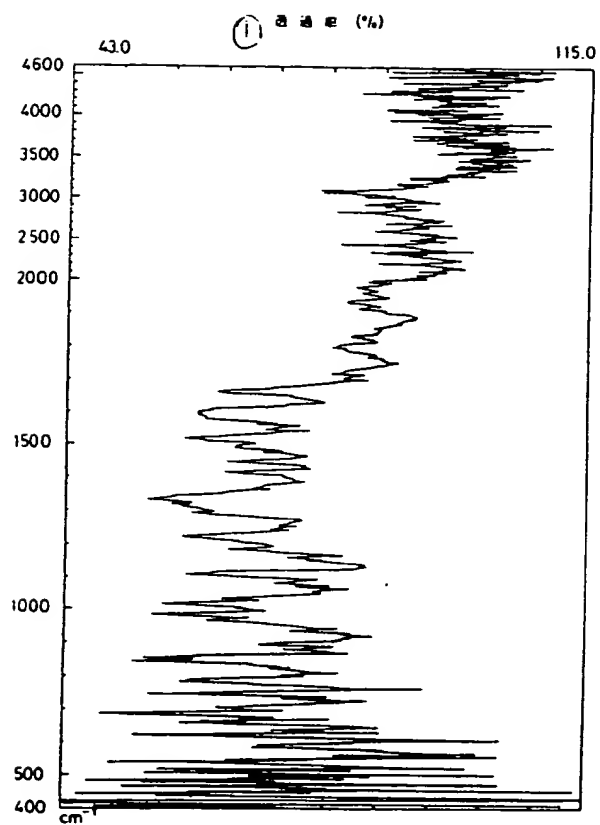


Figure 4

Key 1 Transmittance

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-61220

(43) 公開日 平成5年 (1993) 3月12日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>  
G03G 5/06識別記号 庁内整理番号  
319 j8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 18 頁)

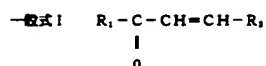
(21) 出願番号	特願平3-220052	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成3年 (1991) 8月30日	(72) 発明者	谷内 將浩 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会 社リコー内
		(72) 発明者	所司 正幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会 社リコー内
		(72) 発明者	小島 明夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会 社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 高感度で耐久性のよい電子写真感光体を提供すること。

【構成】 導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する電子写真感光体において、電荷輸送物質が下記一般式 I で表わされる化合物である電子写真感光体。

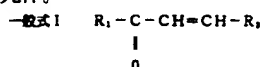


ただし、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のナフチル基、あるいは複素芳香環基を表わす。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する電子写真感光体において、電荷輸送物質がカルコン系化合物であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項2】 カルコン系化合物が下記一般式1で表わされるものであることを特徴とする請求項1記載の電子写真感光体。



ただし、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のナフチル基、あるいは複素芳香環基を表わす。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体、特に、電荷輸送材料としてカルコン系化合物を含有する電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体の感光層として、セレン、セレン-テルル合金、酸化亜鉛などの無機光導電性物質が広く用いられてきたが、近年、有機光導電性物質を用いた電子写真感光体に関する研究が進み、その一部は実用化されている。ここで、実用化に至った感光体のほとんどは、電荷発生層と電荷輸送層に機能を分離した感光層からなる積層型電子写真感光体であり、これにより、無機光導電性物質からなる感光体と比較して劣っていた感度及び感光体寿命の点で改善され、低コストで、安全性や多様性など有機光導電性物質の長所を生かした電子写真感光体の設計が活発に行なわれるようになった。

【0003】 この種の積層型電子写真感光体は、一般には、導電性支持体上に、顔料、染料などの電荷発生物質からなる電荷発生層、ヒドラゾン、ピラゾリンなど電荷輸送物質からなる電荷輸送層を順に形成したもので、電子供与性である電荷輸送物質の性質上、正孔移動型となり、感光体表面に負帯電したとき感度を有する。ところが、負帯電では、帯電時に用いるコロナ放電が正帯電に比べて不安定であり、正帯電時の10倍程度のオゾン、窒素酸化物などを発生し、感光体表面に吸着などの物理的劣化や化学的劣化を引き起こしやすく、さらに、環境を悪くすると言う問題がある。さらに他の問題は、負帯電用感光体の現像には正極性のトナーが必要となるが正極性のトナーは強磁性体キャリア粒子に体する摩擦帯電系列から見て製造が困難であり、2成分高抵抗磁気ブラシ現像方式においては、負帯電トナー/現像剤の方が安定であり、選択と使用条件の自由度も大きく、この点でも正帯電型感光体に適用範囲は広く有利である。

【0004】 そこで、有機光導電性物質を用いる感光体

を正帯電で使用することが提案されている。例えば、電荷発生層上に電荷輸送層を積層して感光体を形成する際、前記電荷輸送層に電子輸送能の大きい、例えば2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン等が使用されているが、その物質は発癌性があり、労働衛生上極めて不適当である等の問題がある。

【0005】 さらに正帯電感光体として、米国特許3,615,414号には、チアピリリウム塩（電荷発生物質）をポリカーボネート（バインダ樹脂）と共晶錯体を形成するように含有されたものが示されている。しかしこの公知の感光体では、メモリ現象が大きく、ゴーストも発生し易いという欠点がある。

【0006】 そこで光照射時、正孔及び電子を発生する電荷発生物質を含有する電荷発生層を上層（表面層）とし、正孔輸送能を有する電荷輸送物質を含む電荷輸送層を下層とする積層構成の感光層を有する感光体を正帯電用として使用可能と考えられる。しかしながら、前記正帯電用感光体は電荷発生物質を含む層が表面層として形成されるため、光照射時特に紫外線等の短波長光照射、

20 コロナ放電、湿度、機械的摩擦等の外部作用に脆弱な電荷発生物質が前記表面層近傍に存在することになり、感光体の保存中及び像形成過程で電子写真性能が劣化し、画質が低下するようになる。

【0007】 従来の電荷輸送層を表面層とする負帯電用感光体においては、前記各種の外部作用の影響は極めて少なく、むしろ、前記電荷輸送層が下層の電荷発生層を保護する作用を有している。

【0008】 そこで、例えば絶縁性かつ透明な樹脂からなる薄い保護層を設け、前記電荷発生物質を含む層を外部作用から保護することが考えられるが、光照射時発生する電荷がその保護層でブロッキングされて光照射効果が失われてくるし、また表面層となる保護層の膜厚が大きい場合には感度低下を招くことになる。

【0009】 このように正帯電用感光体を得るための試みが種々行なわれているが、いずれも、光感度、メモリ現象または労働衛生等の点で改善すべき多くの問題点がある。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有し、高感度で耐久性のよい電子写真感光体を提供しようとするものである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく従来より研究を重ねてきた結果、特定の一群の化合物を見出すにいたり、本発明を完成した。

【0012】 すなわち、本発明の構成は特許請求の範囲に記載のとおり電子写真感光体である。

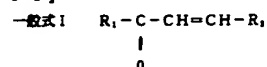
【0013】 次に、本明細書の請求項2に記載の一般式1の化合物について具体的に説明する。

【0014】本発明の前記一般式Ⅰ中、 $R_1$ 及び $R_2$ におけるフェニル基及びナフチル基の置換基としては、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $t$ -ブチル基などが挙げられ、アルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、ハロゲン原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられ、ハロゲン化アルキル基としてトリフルオロメチル基などが挙げられ、アルコキシカルボニル基としてメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられ、さらにシアノ基、ニトロ基などが挙げられ、複素芳香環としてはピリジン環、キノリン環などを挙げるこ

とができる。

















【0015】本発明の一般式Ⅰのカルコン系化合物の具体例を、下記一般式Ⅰとの関連で表1に示すが、これらに限定されるものではない。

【0016】



【0017】

10 表1

化合物No.	$R_1$	$R_2$
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		

【0018】

表2

表1のつづき






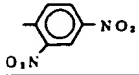
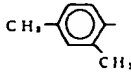
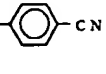


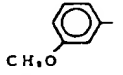
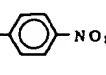
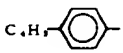
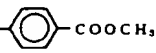
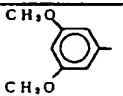
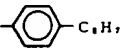
化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		
16		



表1のつづき

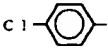




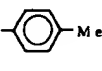
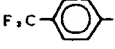
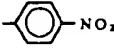

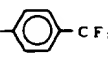
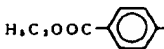
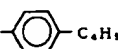
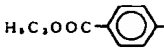
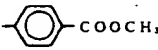
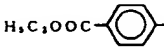

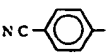
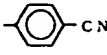
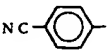
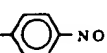
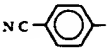

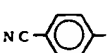
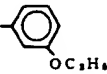





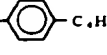
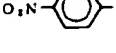
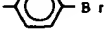
化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		

表1のつづき

化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		

[0021]

[表5]

表 1 のつづき

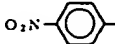

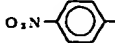

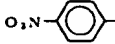
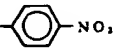
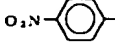

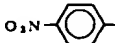
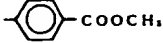
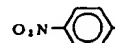
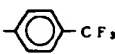




化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
33		
34		
35		
36		
37		
38		
39		
40		

表1のつづき

化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
41		
42		
43		
44		
45		
46		
47		
48		

[0023]

[表7]

表1のつづき


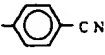

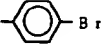

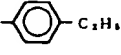

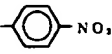

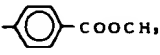

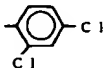

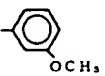

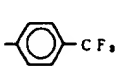
化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
49		
50		
51		
52		
53		
54		
55		
56		

表1のつづき

化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
57		
58		
59		
60		
61		
62		
63		
64		

【0025】

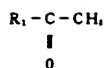
【表9】

表1のつづき

化合物No.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
65		
66		

【0026】これら一般式1の化合物は一般に下記アセフェノン系化合物と下記アルデヒド類とを塩基性触媒下で反応することによって得られる。

【0027】



(式中、 $R_1$ は置換または非置換のフェニル基、置換または非置換のナフチル基、あるいは複素芳香環を示す。)

$R_2-CHO$

(式中、 $R_2$ は置換または非置換のフェニル基、置換または非置換のナフチル基、あるいは複素芳香環を示す。)

アセトフェノン系化合物としては例えばアセトフェノン、*p*-メチルアセトフェノン、*p*-メトキシアセトフェノン、*p*-クロロアセトフェノン、エチルアセチルベンゾエート、*p*-シアノアセトフェノン、*p*-ニトロアセトフェノンなどが挙げられ、アルデヒド類としては、ベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*p*-トリフルオロメチルベンズアルデヒド、*p*-ナフトアルデヒド、*p*-シアノベンズアルデヒド、*p*-ブチルベンズアルデヒドなどが挙げられる。

【0028】また、塩基性触媒としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、ピリジン、ピペリジンなどが

挙げられる。

【0029】さらに反応溶媒としては、エタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。反応温度は室温からそれぞれの溶媒の還流温度までが好ましい。

【0030】合成例1

水酸化ナトリウム4.4g(110mmol)をエタノール20g/水39.2gの混合溶媒に溶解し、アセトフェノン10.32g(86mmol)を氷冷しながら投入し、さらにベンズアルデヒド9.12g(86mmol)を投入(ただし、この時の温度は15~36℃とする)し、攪拌反応させる。そのまま反応容器を冷却し黄色固体を析出させる。その後、濾取し、洗浄、*n*-ヘキサンで再結晶精製を行なう。

【0031】得られた固体は収量10.8g(収率60.4%)の黄色固体であった。なお、融点は57.5~58℃であった。

【0032】以上のようにして得られた化合物の融点及び元素分析結果を表2に示す。

【0033】

【表10】

表 2

合成例 No.	化合物 No.	融 点 (℃)	元 素 分 析 (%)		
			C 測定値 (C 計算値)	H 測定値 (H 計算値)	N 測定値 (N 計算値)
1	1	57.5 ~58.0	86.74 (86.54)	5.38 (5.77)	- (-)
2	2	114.0 ~114.5	74.31 (74.24)	4.33 (4.54)	- (-)
3	3	154.0 ~154.5	82.51 (82.40)	4.29 (4.72)	5.96 (6.01)
4	4	126.5 ~127.5	69.46 (69.57)	3.99 (3.99)	- (-)
5	5	162.0 ~162.5	71.42 (71.15)	4.31 (4.35)	5.51 (5.53)
6	6	60.5 ~61.2	81.40 (80.67)	5.51 (5.88)	- (-)
7	9	82.0 ~84.0	88.83 (88.37)	5.31 (5.43)	- (-)
8	35	193.0 ~194.0	61.03 (60.40)	3.52 (3.36)	9.36 (9.40)

【0034】次に本発明の感光体の構成を図面によって説明する。感光体としては例えば図1に示すように支持体1（導電性支持体又はシート上に導電層を設けたもの）上に電荷発生物質と必要に応じてバインダー樹脂を含有する層（電荷発生層）2を下層とし、電荷輸送物質と必要に応じてバインダー樹脂を含有する層（電荷輸送層）3を上層とする積層構成の感光体層4を設けたもの、図2に示すように図1の感光体層4の上に保護層5を設けたもの、及び図3に示すように支持体上に電荷発生物質と電荷輸送物質と必要に応じてバインダー樹脂を含有する単層構成の感光体層6を設けたもの等が挙げられるが、図3の単層構成の感光体層6の上層に保護層が設けられてもよく、また支持体と感光体層の間に中間層が設けられてもよい。

【0035】本発明に使用する電荷発生物質としては、可視光を吸収してフリー電荷を発生するものであれば、

無機物質及び有機物質のいずれをも用いることができる。例えば、無定形セレン、三方晶系セレン、セレン-砒素合金、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、硫セレン化カドミウム、硫化水銀、酸化鉛、硫化鉛、アモルファスシリコン等の無機物質、或いはビスアゾ系色素、ポリアゾ系色素、トリアリールメタン系色素、チアジン系色素、オキサジン系色素、キサンテン系色素、シアニン系色素、スチリル系色素、ビリリウム系色素、キナクリドン系色素、インジゴ系色素、ペリレン系色素、多環キノロン系色素、ビスベンズイミダゾール系色素、インダンスロン系色素、スクアリリウム系色素、アントラキノ系色素及びフタロシアニン系色素等の有機物質が挙げられる。

【0036】本発明において感光体層に使用可能なバインダー樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹



脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、並びにこれらの樹脂の繰返し単位のうち2つ以上を含む共重合樹脂、例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂等の絶縁性樹脂のほか、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0037】次に前記感光体を支持する導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケルなどの金属板、金属ドラムまたは金属箔、アルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックフィルム或いは導電性物質を塗布した紙、プラスチックなどのフィルムまたはドラムを使用することができる。

【0038】本発明に係る感光体を電荷発生層と電荷輸送層の積層構成で形成する場合、すなわち前述の図1及び図2の場合、本発明の電荷輸送物質は、適当な溶媒に単独もしくは適当なバインダ樹脂とともに溶解もしくは分散せしめたものを塗布して乾燥させる方法により設ける。電荷輸送層に用いられる溶媒としては、例えばN、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、1, 2-ジクロルエタン、ジクロルメタン、1, 1, 1-トリクロルエタン、1, 1, 2-トリクロルエチレン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を挙げることができる。この電荷輸送層中、電荷輸送物質がバインダ樹脂に含有される割合は、バインダ樹脂100重量部に対して電荷輸送物質が20~200重量部とされる。

【0039】この時の電荷輸送層の膜厚は、好ましくは5~50 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは5~30 $\mu\text{m}$ である。

【0040】電荷発生層は電荷発生物質を導電性支持体上に真空蒸着するか、或いは適当な溶媒に単独もしくは適当なバインダ樹脂と共に溶解もしくは分散せしめたものを塗布、乾燥して電荷輸送層と同様に形成することができる。

【0041】上記電荷発生物質を分散せしめて電荷発生層を形成する場合、その電荷発生物質は2 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1 $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径の粉粒体とされるのが好ましい。すなわち、粒径があまりに大きいと層中への分散が悪くなると共に、粒子が表面に一部突出して表面の平滑性が悪くなり、場合によっては粒子の突出部分で放電が生じたり或いはそこにトナー粒子が附着してトナーフィルミング現象が生じやすい。ただし、上記の粒径があまりに小さいと却って凝集しやすく、層の抵抗が上昇したり、結晶欠陥が増えて感度及び繰返し特性が低下したり、或いは微細化する上で限界があるから、平均粒径の下限を0.01 $\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

【0042】電荷発生層は、次の如き方法によって設け

ることができる。すなわち、電荷発生物質はボールミル、ホモキサー等によって分散媒中で微細粒子とし、バインダ樹脂を加えて混合分散して得られる分散液を塗布する方法である。この方法において超音波の作用下に粒子を分散させると、均一分散が可能である。また電荷発生層中、電荷発生物質がバインダ樹脂に含有される割合は、バインダ樹脂100重量部に対して20~200重量部とされる。

【0043】以上のようにして形成される電荷発生層の膜厚は、好ましくは0.1~10 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.5~5 $\mu\text{m}$ である。

【0044】次に本発明の感光体を単層構成で形成する場合、すなわち図3の場合、電荷発生物質及び電荷輸送物質がバインダ樹脂に含有される割合は、バインダ樹脂100重量部に対して電荷発生物質は20~200重量部、電荷輸送物質は20~200重量部とされる。この単層構成の感光体の膜厚は7~50 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは10~30 $\mu\text{m}$ である。

【0045】また、前記中間層は接着層またはバリア層等として機能するもので、上記のバインダ樹脂のほか、例えばポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、カゼイン、N-アルコキシメチルナイロン等の樹脂をそのまま、または酸化スズあるいは酸化インジウムなどを分散させたもの、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、或いは酸化ケイ素などの蒸着膜等が用いられる。中間層の膜厚は1 $\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

【0046】また、前記保護層に用いられる材料としては、前述の樹脂をそのまま使用するか、または酸化スズや酸化インジウムなどの低抵抗物質を分散させたものが適当である。また、有機プラズマ重合膜も使用でき、その有機プラズマ重合膜は、必要に応じて適宜酸素、窒素、ハロゲン、周期率表の第III族、第V族原子を含んでもよい。

【0047】

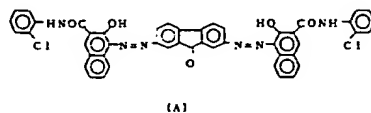
【実施例】以下に本発明を実施例を用いてさらに詳しく説明する。なお、実施例中「部」は特に断わらないかぎり「重量部」を意味する。

【0048】実施例1

下記化学式(A)で表わされるビスアゾ色素5部、ブチラール樹脂(デンカブチラール樹脂=3000-2;電気化学工業製)2.5部及びテトラヒドロフラン92.5部をボールミルにて12時間分散させ、次にテトラヒドロフランを2重量%の分散液濃度になるように加え、再分散させて塗布液を調整した。調整した分散液をアルミニウムを蒸着した100 $\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム上にドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚が1.0 $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0049】

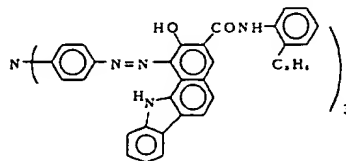
[化1]



【0050】このようにして得られた電荷発生層上に、例示化合物（化合物No. 5）6部、及びポリカーボネート樹脂（パンライトK-1300；帝人化成製）10部、メチルフェニルシリコン（KF50 100CPS；信越化学製）0.002部、テトラヒドロフラン94部からなる処方の塗布液を調整し、ドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚が20.0μmの電荷輸送層を形成し、アルミニウム電極／電荷発生層／電荷輸送層で構成される積層型電子写真感光体（感光体No. 1）を作製した。

【0051】実施例2～実施例5

実施例1の例示化合物（化合物No. 5）の代わりに、例



【0053】このようにして得られた電荷発生層上に、例示化合物（化合物No. 5）6部、ポリカーボネート樹脂（パンライトK-1300；帝人化成製）10部、メチルフェニルシリコン（KF 100CPS；信越化学製）0.002部、テトラヒドロフラン94部からなる塗布液を調整し、実施例1と同様の方法で、乾燥後の膜厚が20μmの電荷輸送層を形成し、アルミニウム電極／電荷発生層／電荷輸送層で構成される積層型電子写真感光体（感光体No. 6）を作製した。

【0054】実施例7～実施例10

実施例6例示化合物（化合物No. 5）の代わりに、例示化合物中の化合物No. 2、化合物No. 3、化合物No. 4、化合物No. 6を用いること以外は実施例6と同様の方法で感光体No. 7、感光体No. 8、感光体No. 9、感光体No. 10を作製した。

【0055】実施例11

チタニルフタロシアン（TiPc）5部、ポリビニルブチラル樹脂（エスレックスBLS；積水化学製）5部、テトラヒドロフラン90部をボールミルにて12時間分散させ、次にテトラヒドロフランを2重量%の分散液濃度になるように加え、再分散させて塗布液を調製した。このように調製した塗布液をアルミニウムを約1000Åの厚さに蒸着した100μm厚のポリエステル

示化合物中の化合物2、化合物No. 3、化合物No. 4、化合物No. 6を用いること以外は実施例1と同様の方法で感光体No. 2、感光体No. 3、感光体4、感光体No. 5を作製した。

実施例6

上記化学式（A）で表わされるビスアゾ色素5部の代わりに、下記化学式（B）で表わされるトリスアゾ色素6部を用いること以外は実施例1と同様の方法で電荷発生層を作製した。

【0052】

[化2]

フィルム上にドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚が0.5μmの電荷発生層を形成した。

【0056】このようにして得られた電荷発生層上に、例示化合物（化合物No. 5）6部、及びポリカーボネート樹脂（パンライトK-1300；帝人化成製）10部、テトラヒドロフラン94部からなる処方の塗布液を調整し、ドクターブレードにて流延塗布し、乾燥後の膜厚が20.0μmの電荷輸送層を形成し、アルミニウム電極／電荷発生層／電荷輸送層で形成される積層型電子写真感光体（感光体No. 11）を作製した。

【0057】実施例12～実施例15

実施例11（例示化合物No. 5）の代わりに、例示化合物中の化合物No. 2、化合物No. 3、化合物No. 4、化合物No. 6を用いること以外は実施例11と同様の方法で感光体No. 12、感光体No. 13、感光体No. 14、感光体No. 15を作製した。

【0058】以上のようにして得られた電子写真感光体について、静電複写紙試験装置（川口電気製作所製：SP-428）を用いて以下のように特性評価を行った。

【0059】+6KVのコロナ帯電を施して、正帯電した後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位V<sub>o</sub>を測定し、次いでタングステンランプを用いて表面の照度が40ルクスになるように光照射し、その時V<sub>o</sub>が半

(15)

分になるのに要した露光量を  $E1/2$  ( $\text{lux} \cdot \text{sec}$ ) 【0060】  
 c)、及び露光後30秒後の表面電位  $V_{30}$  を測定した。 【表11】  
 その結果を表3に示す。

表 3

実施例 No.	感光体 No.	電荷発 生物質	例示化合物 の化合物No.	$V_0$ (V)	$E_{1/2}$ ( $\text{lux} \cdot \text{sec}$ )	$V_{30}$ (V)
1	1	A	5	1281	34.2	218
2	2	A	2	1273	77.1	290
3	3	A	3	1405	68.5	317
4	4	A	4	1438	80.0	343
5	5	A	6	652	28.5	90
6	6	B	5	524	37.1	93
7	7	B	2	1196	82.8	286
8	8	B	3	1594	60.0	355
9	9	B	4	1476	78.5	348
10	10	B	6	909	34.2	142
11	11	TiPc	5	1125	33.1	203
12	12	TiPc	2	1083	78.3	254
13	13	TiPc	3	1237	59.5	267
14	14	TiPc	4	1315	73.4	277
15	15	TiPc	6	832	35.2	128

【0061】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る電荷  
 輸送物質として用いるカルコン系化合物は、比較的容易  
 に合成することができ、かつ、バインダー樹脂中で優れ  
 た溶解性または分散性を有する。更に、電荷発生物質か  
 ら発生した電荷を受入れ、それを輸送する能力が優れて  
 いる。

【0062】したがって、このカルコン系化合物を含有  
 する電子写真感光体は、暗減衰率が高く、感度も高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】

【図2】

【図3】以上、本発明の電子写真感光体の層構成例を示  
 するための断面の模式図。

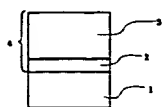
【図4】実施例1で用いた化合物No. 5の赤外線吸収ス  
 ペクトル図。

【符号の説明】

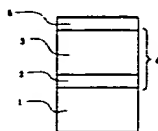
- 1 支持体
- 2 電荷発生層
- 3 電荷輸送層
- 4 感光体層（積層構成）
- 5 保護層
- 6 感光体層（炭層構成）

(16)

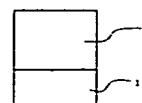
【図1】



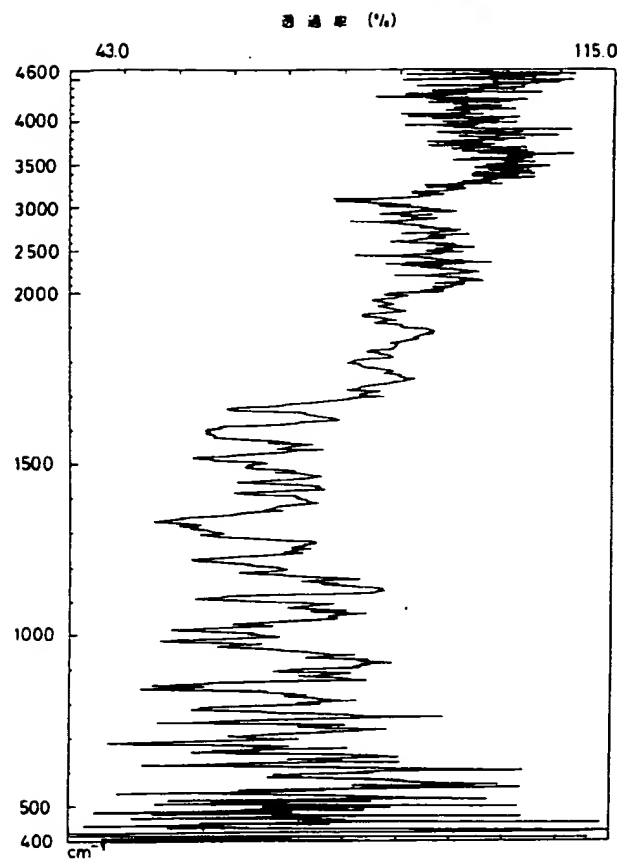
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 雅夫  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 鈴木 哲郎  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 下田 昌克  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内